

Die Bestimmung der Kristallstruktur von Trimerit $\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$ und das Trimeritgesetz der Verzwillingung

Von K. H. KLASKA und O. JARCHOW

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

(Eingegangen am 5. Juli 1976)

Abstract

The crystal structure of the mineral trimerite was determined and refined to $R = 0.033$. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/n$, with four formula units per unit cell of the dimensions: $a = 8.09_8 \text{ \AA}$, $b = 7.61_3 \text{ \AA}$, $c = 14.06_5 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$. The crystals are triple twins with composition planes (110) and ($\bar{1}\bar{1}0$). An interpretation is given by aid of the crystal structure.

Trimerite is composed of an ordered Be,Si tetrahedral framework with two different sorts of channels in the direction of the b axis containing the Ca and Mn cations. The structure is derived from the beryllonite structure.

Auszug

Die Kristallstruktur des Minerals Trimerit $\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$ wurde bestimmt und bis zu $R = 0,033$ verfeinert. Die Kristalle sind monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/n$, mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten: $a = 8,09_8 \text{ \AA}$, $b = 7,61_3 \text{ \AA}$, $c = 14,06_5 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$. Die vorhandenen Kristalle treten ausschließlich als Drillinge mit den Verwachsungsebenen (110) und ($\bar{1}\bar{1}0$) auf. Eine Erklärung dieser Erscheinung wird mit Hilfe der Kristallstruktur gegeben.

Trimerit baut ein geordnetes (Be,Si)-Tetraedergerüst auf mit zwei Sorten von Kanälen entlang der b -Achse, in denen die Ca- und Mn-Kationen geordnet verteilt sind. Die Gerüststruktur läßt sich aus der Beryllonit-Struktur herleiten.

Einführung

Das Mineral Trimerit mit der chemischen Zusammensetzung $\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$ ist ein Vertreter der Silikatgerüststrukturen vom allgemeinen Formeltyp $\text{Me}(\text{XYO}_4)$, wobei X und Y für zwei Sorten tetraedrisch-koordinierter Kationen steht und Me die unterschiedlich großen Hohlräume des (XYO_4) -Gerüsts besetzt. Für alle Tetraedergerüststrukturen ist das Verhältnis $\text{O} : (\text{X} + \text{Y}) = 2,0$ charakteristisch.

Durch verschiedenartige Verknüpfung und Koordinierung der Tetraeder entsteht eine Vielzahl von Strukturtypen unterschiedlichen Verzerrungsgrades, wobei der Strukturtyp und der Verzerrungsgrad des Gerüsts in starkem Maße von der Größe der Me-Atome abhängen, wie CHUNG (1972) zeigen konnte.

Die bisher bekannt gewordenen Gerüststrukturen vom Formeltyp $\text{Me}(\text{XYO}_4)$ lassen sich aus folgenden drei Grundtypen herleiten:

1. Tridymit-Typ,
2. *Icmm*-Typ,
3. Beryllonit-Typ.

Im Sinne BUERGERS (1954) werden solche Strukturen, die sich nur durch geringe Deformation und unterschiedliche Kationenbesetzung voneinander unterscheiden, ansonsten aber auf den gleichen Grundtyp zurückführen lassen, als „stuffed derivatives“ bezeichnet. Alle drei Strukturtypen bauen sich aus Tetraederdoppelschichten mit Sechseringen von hexagonaler oder pseudohexagonaler Symmetrie auf. Beispiele für den Tridymit-Typ sind: Nephelin, $\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]_4$ (HAHN und BUERGER, 1955); Kalsilit, KAlSiO_4 (PERROTTA und SMITH, 1965); für den *Icmm*-Typ: RbAlSiO_4 und CsAlSiO_4 (KLASKA und JARCHOW, 1973, 1975) und für den Beryllonit-Typ: Beryllonit, NaBePO_4 (GOLOVASTIKOV, 1961) und Trimerit (diese Arbeit). Weitere Vertreter des Beryllonit-Typs sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Vertreter des Beryllonit-Typs

Verbindung	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	Literatur
Beryllonit, NaBePO_4	8,16 Å	7,79 Å	14,08 Å	90°	GOLOVASTIKOV, 1961
	8,178	7,818	14,114	90	GIUSEPPETTI, 1973
Esperit $\text{Ca}_3\text{Pb}(\text{ZnSiO}_4)_4$	$2 \times 8,814$	8,270	$2 \times 15,26$	90	MOORE, 1965
Trimerit	$2 \times 8,055$	7,60	$2 \times 13,925$	90	AMINOFF, 1926
$\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$	$2 \times 8,07$	7,62	$2 \times 13,96$	90,06	MOORE, 1965
	8,09 ₈	7,61 ₃	14,06 ₅	90	*
NaAlSiO_4	8,58 ⁹	8,14 ₆	15,03 ₃	89,89	} KLASKA, 1974
NaAlGeO_4	8,76 ₆	8,23 ₇	15,38 ₇	90,62	
NaGaSiO_4	8,65 ₅	8,17 ₅	15,19 ₈	89,87	
NaGaGeO_4	8,84 ₉	8,24 ₉	15,57 ₄	90,14	

Raumgruppe ist in allen Fällen $P 1 2_1/n 1$.

* KLASKA und JARCHOW, 1974.

Experimentelles

Die untersuchten Kristalle von Trimerit wurden der Sammlung des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Hamburg entnommen. Fundort des leicht rosa gefärbten Materials ist Långban in Schweden. Die Kristalle von Trimerit zeigen unter gekreuzten Nicols eine Anordnung aus Scharen von Zwillingslamellen, die jeweils um 120° bzw. 240° gegeneinander verdreht sind. In einer ausgezeichneten Arbeit über die optischen Eigenschaften von Trimerit untersuchte AMINOFF (1926) u. a. auch die für Trimerit typischen Zwillingserscheinungen.

Die Art der Verzwilligung, das Nichtvorhandensein einer bevorzugten Spaltbarkeit und die Härte des Materials bereiteten einige Schwierigkeiten, aus den Lamellenpaketen ein Einzelindividuum für eine Kristallstrukturuntersuchung herauszupräparieren. Form und Größe der Kristallbruchstücke wurden so ausgesucht, daß eine spätere Absorptionskorrektur entbehrlich war. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 2) erfolgte mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer AED (Siemens).

Tabelle 2. *Physikalische Daten von Trimerit*

$$a = 8,09_8 \text{ \AA}, \quad b = 7,61_3 \text{ \AA}, \quad c = 14,06_5 \text{ \AA}, \quad \beta = 90^\circ$$

Formeleinheiten: 4

Linearer Absorptionskoeffizient für $\text{MoK}\alpha$: $\mu = 41 \text{ cm}^{-1}$

Röntgenogr. Dichte $\rho_x = 3,47 \text{ g/cm}^3$

Die Weissenbergaufnahme der $(h0l)$ -Schicht zeigt für Trimerit eine pseudohexagonale Symmetrie. Die Verwandtschaft zur hexagonalen Symmetrie drückt sich bereits im Achsenverhältnis $a:c \sim 1:\sqrt{3}$ aus. Die Lauesymmetrie $2/m$ und die beobachteten Auswahlregeln, $(h0l)$ mit $h+l = 2n$ und $(0k0)$ mit $k = 2n$ vorhanden, führen eindeutig zu der Raumgruppe $P 1 2_1/n 1$. Daraus ergibt sich für das Mineral Trimerit, $\text{CaMn}_2(\text{BeSiO}_4)_3$, ein Zellinhalt von $Z = 4$.

Für die Kristallstrukturuntersuchung wurden Intensitätsdaten mit Hilfe des „off-line“ betriebenen Einkristalldiffraktometers gesammelt. Als Strahlung wurde $\text{MoK}\alpha$ verwendet. Für die Herstellung der 5-Kanal-Steuerstreifen und die Auswertung der Daten wurden folgende Rechenprogramme benutzt: AST (ECK, KATO, RIECHERT, 1967), NAWAR (ECK, KATO, RIECHERT, 1971). Eine Absorptions-

korrektur wurde wegen der geringen Größe des Kristalls nicht durchgeführt. Nach Abzug der fehlerhaft gemessenen und der als unbeobachtet eingestuften Reflexe standen für eine Strukturuntersuchung 2250 symmetrisch unabhängige Reflexe zur Verfügung.

Strukturmodell und Strukturverfeinerung

Die Kristallstruktur von Beryllonit wurde von GOLOVASTIKOV (1961) aus Projektionsdaten ($h0l$) und ($0kl$) bestimmt. GIUSEPPETTI und TADINI (1973) verfeinerten die Beryllonitstruktur, um genauere kristallchemische Daten zu erhalten. MOORE und RIBBE (1965) führten Untersuchungen an Esperit durch und stellten bereits einige Vorbetrachtungen zu Trimerit an. Sie zeigten dabei die enge Verwandtschaft dieser beiden Minerale zum Beryllonit auf. Erste optische und röntgenographische Untersuchungen an Trimerit hatte bereits AMINOFF (1926) durchgeführt. AMINOFF, wie auch MOORE und RIBBE fanden für Trimerit im Vergleich zum Beryllonit verdoppelte a - und c -Gitterkonstanten. MOORE und RIBBE führten diese Verdoppelung auf eine Überstruktur zurück.

Tabelle 3. *Trimerit, Koordinaten* ($\times 10^4$)

Atom	x (Δx)	y (Δy)	z (Δz)	B
Si(1)	0803(1)	7718(1)	2335(1)	0,40 Å ²
Si(2)	8901(1)	2728(1)	767(1)	0,39
Si(3)	5600(1)	7704(1)	931(2)	0,40
Be(1)	805(6)	1626(7)	2360(3)	0,62
Be(2)	8974(6)	6615(7)	790(3)	0,50
Be(3)	5633(6)	1635(7)	917(3)	0,63
Mn(1)	2384(1)	383(1)	726(1)	0,64
Mn(2)	2592(1)	4633(1)	899(1)	0,55
Ca	7504(1)	18(1)	2492(1)	0,61
O(1)	5766(3)	2586(4)	1939(2)	0,54
O(2)	9212(3)	2607(4)	1909(2)	0,56
O(3)	7475(3)	7585(4)	1354(2)	0,57
O(4)	2522(3)	2531(4)	2030(2)	0,64
O(5)	651(3)	2382(4)	222(2)	0,60
O(6)	4303(3)	2616(4)	216(2)	0,63
O(7)	592(3)	6312(4)	1476(2)	0,79
O(8)	7477(3)	1342(4)	451(2)	0,82
O(9)	4423(3)	6322(4)	1493(2)	0,80
O(10)	776(3)	9678(4)	1846(2)	0,85
O(11)	8214(3)	4697(4)	513(2)	0,79
O(12)	4866(3)	9677(4)	1137(2)	0,78

Tabelle 4. *Anisotrope Temperaturfaktorkoeffizienten der Form* $(\beta_{11}h^2 + \dots + \beta_{12}hk + \dots)$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Si(1)	0,00121(9)	0,00261(12)	0,00040(3)	−0,00004(9)	0,00010(4)	−0,00009(5)
Si(2)	114(9)	273(13)	38(3)	− 6(9)	14(4)	2(5)
Si(3)	119(9)	266(12)	41(3)	0(9)	21(4)	2(5)
Be(1)	0,0023(4)	0,0038(6)	64(15)	0,0003(5)	−0,0001(2)	−0,0003(2)
Be(2)	22(4)	32(6)	43(14)	− 6(4)	0(2)	− 2(2)
Be(3)	20(4)	33(6)	76(15)	− 7(5)	3(2)	1(2)
Mn(1)	0,00275(6)	0,00201(8)	84(2)	0,00030(5)	0,00034(3)	−0,00002(3)
Mn(2)	301(6)	172(7)	57(2)	4(5)	− 27(3)	− 10(3)
Cu	273(7)	145(9)	96(2)	3(6)	13(3)	− 6(4)
O(1)	0,0018(2)	0,0035(3)	55(8)	−0,0002(3)	18(11)	− 25(13)
O(2)	22(2)	36(3)	45(8)	3(3)	1(11)	10(13)
O(3)	18(2)	32(3)	70(8)	− 0(3)	− 6(11)	− 20(13)
O(4)	19(2)	38(3)	75(8)	− 2(3)	− 10(11)	27(14)
O(5)	22(2)	33(3)	66(8)	6(3)	33(11)	37(14)
O(6)	26(2)	33(3)	49(8)	4(3)	1(11)	− 1(13)
O(7)	29(3)	37(3)	99(9)	4(3)	− 34(12)	− 42(14)
O(8)	28(3)	37(4)	101(9)	− 4(3)	24(13)	− 44(14)
O(9)	36(3)	36(3)	79(9)	− 8(3)	38(12)	1(14)
O(10)	44(2)	22(3)	87(9)	− 1(3)	35(13)	− 1(14)
O(11)	33(3)	26(3)	108(9)	0(3)	− 19(12)	15(14)
O(12)	32(3)	28(3)	110(9)	5(3)	11(12)	− 9(14)

der Gitterkonstanten a und c zeigten lediglich verzwillingte bzw. verdrillingte Kristalle, die in der $(h1l)$ -Schicht eine doppelte Anzahl von Reflexen gegenüber dem Einkristall aufwiesen.

Raumgruppe und Gitterkonstanten sowie der Aufbau der chemischen Formel wiesen auf die enge Verwandtschaft zum Beryllonit hin. Es lag daher nahe, die von GOLOVASTIKOV (1961) bestimmte Beryllonitstruktur, als Modell für eine Verfeinerung von Trimerit zu verwenden. Ausgangspunkt waren dabei die von GOLOVASTIKOV für Beryllonit angegebenen Koordinaten. Dabei wurde P durch Si und Na durch Ca und Mn ersetzt. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen. Da die asymmetrische Einheit des Beryllonits drei Na-Lagen enthält, ist es im Falle des Trimerits möglich Ca und Mn in ihrem in der chemischen Formel vorliegenden Verhältnis auf diese Lagen zu verteilen, ohne daß notwendigerweise eine Überstruktur auftreten muß.

Das vorgegebene Strukturmodell bestätigte sich. Nach mehreren Verfeinerungszyklen mit dem Least-squares-Programm ORFLS (BUSING, MARTIN, LEVY, 1962) ergab sich für den Ausdruck $R = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ ein Wert von $R = 0,033$. Die verfeinerten Atomkoordinaten und ihre anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 und Tab. 4 enthalten. In Tab. 5 sind die beobachteten und berechneten Strukturamplituden aufgeführt.

Strukturbeschreibung

Der Inhalt der Elementarzelle läßt sich durch die Formel $\text{Ca}_4\text{Mn}_8(\text{BeSiO}_4)_{12}$ ausdrücken. Trimerit hat ein Tetraedergerüst, in dem die Ecken aller Tetraeder verknüpft und die Tetraederzentren alternierend jeweils mit Be und Si besetzt sind. Das bedeutet, es sind nur Tetraeder mit unterschiedlich besetzten Tetraederzentren miteinander verknüpft.

Fig. 1 zeigt die a,c -Projektion der Trimeritstruktur. Aus dieser Abbildung läßt sich auch der Gerüstaufbau klar erkennen. Die Struktur besteht aus Tetraederdoppelschichten senkrecht $[010]$ und durchgehenden Hohlkanälen in Richtung $[010]$, in denen die Ca- und Mn-Atome angeordnet sind. Auf Grund der Eigensymmetrie bzw. Pseudosymmetrie lassen sich zwei Arten von Kanälen unterscheiden, die auch in typischer Weise von den vorhandenen zwei Atomarten Ca und Mn besetzt werden.

1. Kanalsysteme der Eigensymmetrie $P\ 1\ 2_1\ 1$ und der Pseudosymmetrie $P(1)\ 6_3\ (1)$, die von Ca besetzt werden.

